

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239496

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08K 5/29

(21)Application number : 11-359024

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1999

(72)Inventor : TOMIOKA KENICHI
TAKANO MARE
FUKUDA TOMIO
MIYATAKE MASATO
MIZUNO YASUYUKI

(30)Priority

Priority number : 10365947
10365948

Priority date : 24.12.1998
24.12.1998

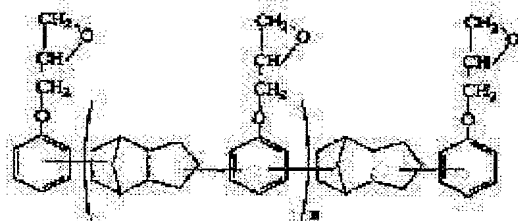
Priority country : JP
JP

(54) CYANATE/EPOXY RESIN COMPOSITION, AND PREPREG, METAL-CLAD LAMINATE AND PRINTED WIRING BOARD MADE BY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cyanate/epoxy resin composition having high glass transition temperature, excellent dielectric properties and low percentage of water absorption without deteriorating the characteristics such as heat resistance and adhesiveness.

SOLUTION: The cyanate/epoxy resin composition contains (A) a cyanate compound containing at least two cyanato groups in the molecule, (B) an epoxy resin, and (C) a cure accelerator as the principal constituents, wherein the epoxy resin comprises one derived from a dicyclopentadiene-phenol polyaddition product containing a dicyclopentadiene skeleton represented by the formula wherein n is 0 or a positive integer and wherein the cure accelerator used comprises a mixture of a compound having such a catalytic function as to accelerate the curing reaction of the cyanate compound (A) and a compound having such a catalytic function as to accelerate the curing reaction of the epoxy resin.



2/7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239496

(P2000-239496A)

(43) 公開日 平成12年9月5日 (2000.9.5)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 63/00

C 0 8 K 5/29

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 K 5/29

データベース*(参考)

C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-359024

(22) 出願日 平成11年12月17日 (1999. 12. 17)

(31) 優先権主張番号 特願平10-365947

(32) 優先日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-365948

(32) 優先日 平成10年12月24日 (1998. 12. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 富岡 健一

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成

工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高野 希

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成

工業株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、金属箔張り積層板及び印刷配線板

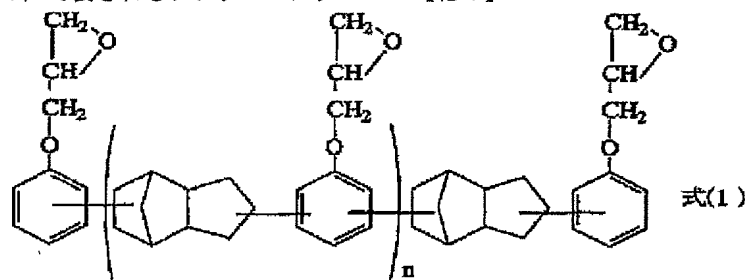
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、ガラス転移温度が高く、優れた誘電特性と低い吸水率を有するシアネート・エポキシ樹脂組成物を提供する。

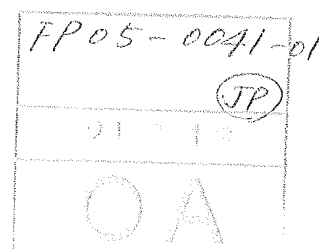
【解決手段】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分として含む樹脂組成物において、エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタ

ジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂であり、硬化促進剤として、1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物とエポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物とを併用してなるシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中nは0または正の整数を表す)

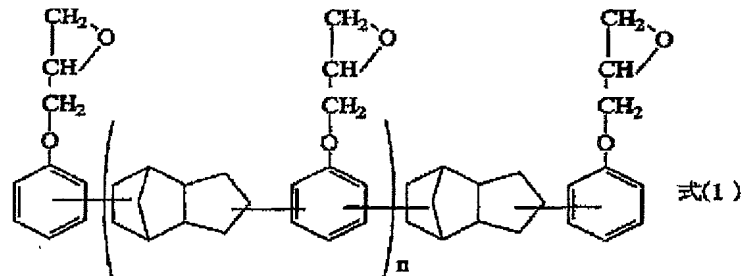


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分として含む樹脂組成物において、エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂であり、硬化促

進剤として、1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物とエポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物とを併用してなるシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(ただし、式中nは0または正の整数を表す)

【請求項2】 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物が有機金属塩または有機金属錯体であり、エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物がイミダゾール類化合物である請求項1に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 有機金属塩または有機金属錯体が、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩または有機金属錯体である請求項2に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して

(B) エポキシ樹脂を50~250重量部、(C) 硬化促進剤を0.1~5重量部含む請求項1~3のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 さらに、(D) 酸化防止剤を含む請求項1~4のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して

(D) 酸化防止剤を0.1~20重量部含む請求項5に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥させなるプリプレグ。

【請求項8】 請求項7に記載のプリプレグ又はその積層体の片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる金属箔張り積層板。

【請求項9】 請求項8に記載の金属箔張り積層板の金属箔に対して回路加工してなる印刷配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シアネート化合物

及びエポキシ樹脂含有するシアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、金属箔張り積層板及び印刷配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータと通信機器が一体化した高度通信情報化が進展している。コンピュータはダウンサイジングにより小型システム化し、それにも従来の大型機並の処理能力が要求されている。また、急速に普及している携帯電話、パーソナルコンピュータ等に代表される情報端末機器は、小型化、軽量化、高性能化が進められている。これらに搭載される印刷配線板は高密度化及び薄型化が進められており、耐熱性及び絶縁信頼性が高いことが要求されている。さらに、信号の高速化や高周波数化に対応するため、比誘電率及び誘電正接の低い材料が求められている。このような要求に対応するため、エポキシ樹脂組成物を用いた印刷配線板は耐熱性向上の手法として多官能エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させる方法や多官能フェノール樹脂で硬化させる方法等が行われている。

【0003】 また、耐熱性に優れるエポキシ樹脂印刷配線板の誘電特性を改善することを目的として以下に示す提案がなされている。例えば、エポキシ樹脂を特開昭60-135425号公報に示されているポリ-4-メチル-1-ペンテン、特開昭61-126162号公報に示されているフェノール類付加ブタジエン重合体、特開昭62-187736号公報に示されている末端カルボキシ基変性ポリブタジエン、特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素などと反応させる方法がある。また、特開昭57-83090号公報に示されているように樹脂層に中空粒子を混在させる方法、特開平2-203594号公報に示されているフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平3-84040号公報に示されている基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法、特開平4-24986号公報に示

20

30

40

50

されているようにガラス布基材フッ素樹脂プリプレグとガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグを重ねて用いる方法等がある。

【0004】一方、エポキシ樹脂系の材料以外で高い耐熱性と低い誘電特性を兼ね備える樹脂材料としてシアネートエステル樹脂やBT樹脂（ビスマレイミド・トリアジン樹脂）等の樹脂材料も提案されている。しかし、これらは吸水率が高く、接着性、吸湿時の耐熱性に劣るという欠点があった。

【0005】そこで、シアネートエステル樹脂やBT（ビスマレイミド・トリアジン）樹脂の上記欠点を改良するため、特開昭63-54419号公報に示されているフェノールノボラックのグリシジルエーテル化物、特開平3-84040号公報に示されているビスフェノールAのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物等のエポキシ樹脂を併用させる方法等がある。

【0006】多官能エポキシ樹脂をジシアンジアミドで硬化させる方法では、ジシアンジアミド硬化系は吸湿性が高くなる欠点があり、半導体パッケージ用途での高い絶縁信頼性を満足することは困難となっている。特に絶縁材料上または絶縁材料内に配線や回路パターンあるいは電極などを構成する金属が、高温環境下、電位差の作用によって絶縁材料上または絶縁材料内を移行する金属マイグレーション（電食）の発生は非常に大きな問題となってきた。また、多官能フェノール樹脂で硬化させる方法では、多官能フェノール硬化系は樹脂硬化物が剛直となり、スルーホールのドリル加工時などに微少クラックが発生しやすく、この微少クラックから金属マイグレーションが発生することが懸念されており、高い絶縁信頼性を満足できない。

【0007】また、特開昭60-135425号公報、特開昭61-126162号公報及び特開昭62-187736号公報に示されているようなポリ-4-メチル-1-ペンテン、フェノール類付加ブタジエン重合体、末端カルボキシ基変性ポリブタジエン等の炭化水素系重合体とエポキシ樹脂を反応させる方法は、誘電率は低くなるもののエポキシ樹脂本来の耐熱性を損なうという問題点があった。特開平4-13717号公報に示されているプロパルギルエーテル化芳香族炭化水素等と反応させる方法は、耐熱性は高いものの特殊な樹脂を使うためコストが非常に高くなるという問題点があった。

【0008】 また、特開昭57-83090号公報や

特開平2-203594号公報に示されているような樹脂層に中空粒子を混在させる方法やフッ素樹脂粉末を配合する方法、特開平3-84040号公報や特開平4-24986号公報に示されているような基材に芳香族ポリアミド繊維を用いる方法や、ガラス布基材フッ素樹脂プリプレグを重ねて用いる方法では、積層板としての誘電率は低くなるものの従来のガラス布基材エポキシ樹脂積層板と比べ機械特性が低下するという問題点があった。

【0009】さらに、特開平3-84040号公報に示されているようなエポキシ樹脂をシアネートエステル樹脂に配合する方法では接着性は改善されるものの、吸水率の低減や吸湿時の耐熱性の改善には大きな効果が見られない。特開昭63-54419号公報に示されているようなエポキシ樹脂を併用させる方法では、T_gの低下をある程度抑えたり、吸湿時の耐熱性及び金属との接着性は改善できるものの、吸水率が高くなるという欠点があり、また加工性の改善には大きな効果が見られない。また、特開平2-286723号公報に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物では、加工性、吸湿時の耐熱性の改善や耐燃性は付加できるものの吸水性が悪化するという問題を残している。

【0010】

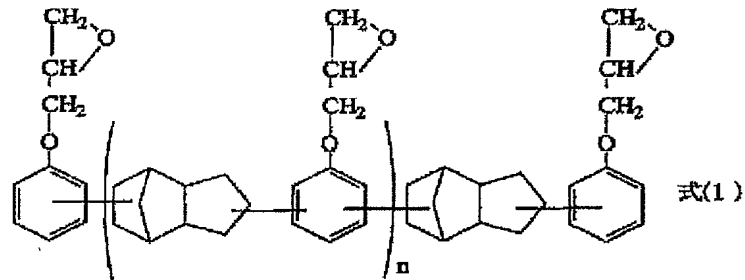
【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、接着性等の特性を損なうことなく、ガラス転移温度が高く、優れた誘電特性と低い吸水率を有するシアネート・エポキシ樹脂組成物並びにそれを用いたプリプレグ、金属箔張り積層板及び印刷配線板を提供することを目的とした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関する。

(1) (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物、(B) エポキシ樹脂、(C) 硬化促進剤を主成分として含む樹脂組成物において、エポキシ樹脂が式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂であり、硬化促進剤として、1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物とエポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物とを併用してなるシアネート・エポキシ樹脂組成物。

【化2】



(ただし、式中nは0または正の整数を表す)

(2) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物が有機金属塩または有機金属錯体であり、エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物がイミダゾール類化合物である項(1)に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(3) 有機金属塩または有機金属錯体が、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガン、スズの有機金属塩または有機金属錯体である項(2)に記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(4) (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して(B)エポキシ樹脂を50~250重量部、(C)硬化促進剤を0.1~5重量部含む項(1)~(3)のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(5) さらに、(D)酸化防止剤を含む項(1)~(4)のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物。

(6) (A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して(D)酸化防止剤を0.1~20重量部含む項(5)に記載のシ

10 アネート・エポキシ樹脂組成物。

(7) 項(1)~(6)のいずれかに記載のシアネート・エポキシ樹脂組成物を、基材に含浸、乾燥させなるプリプレグ。

(8) 項(7)に記載のプリプレグ又はその積層体の片面又は両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形して得られる金属箔張り積層板。

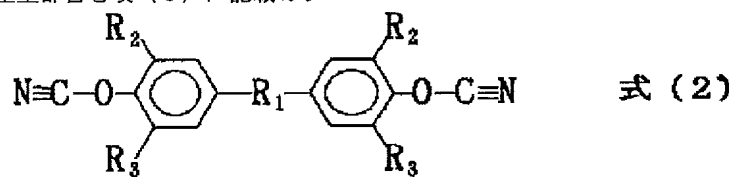
(9) 項(8)に記載の金属箔張り積層板の金属箔に対して回路加工してなる印刷配線板。

【0012】

20 【発明の実施の形態】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物に用いる(A)1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物は、下記式(2)で表される化合物がある。2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアネートフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンなどが挙げられる。

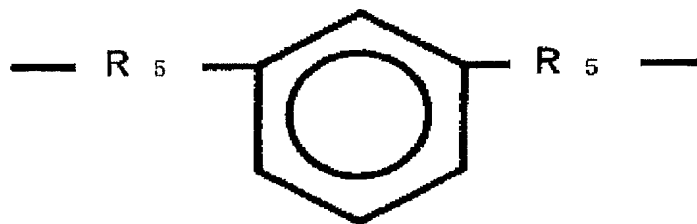
【0013】

30 【化3】



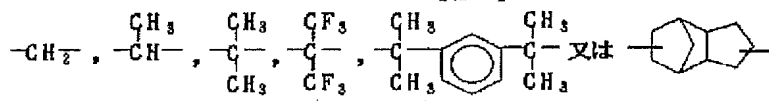
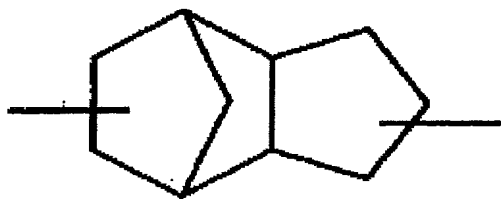
(式中、R1は、ハロゲンで置換されていてもよい炭素数1~3のアルキレン基、

【化4】



(ここで、R5は、炭素数1~3のアルキレン基のアルキレン基を示し、2個のR5は同一でも異なってもよい)で表される基又は

【化5】



がある。

【0014】本発明において用いる(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノマは結晶性が高く、これらのモノマを溶剤でワニス化する場合、固形分濃度にもよるがワニス中で再結晶する場合がある。そのため上記シアネート化合物モノマを予めプレポリマー化して用いることが好ましい。

【0015】プレポリマーは、1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノマーを、必要に応じてシアネート類化合物の反応を促進させる触媒機能を有する有機金属塩または有機金属錯体の存在下に、反応させて多量化させること、特に、シアナト基を環化反応(トリアジン環化)させることにより得られる。シアネート類化合物のモノマーの転化率は10~70モル%となるように反応させることが好ましく、特に、30~60モル%反応させることが好ましい。この転化率が小さすぎると、シアネート化合物が結晶性が強いためにワニス化した際に再結晶する場合がある。また、転化率が大きすぎると、ワニス化した時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下し、プリプレグ表面の平滑性が失われるおそれがあり、また、ゲル化時間が塗作業上問題となるほど短くなる恐れがあってワニスの保存安定性(ポットライフ)が失われる傾向がある。

【0016】さらに、本発明における(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物のモノマをプレポリマー化して得られるプレポリマーは、多くの場合、モノマーを含む組成物であるが、全体として、数平均分子量が250~1000のものが好ましく、特に、数平均分子量が300~800のものが好ましい。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレンの検量線をもちいて測定したものである。この分子量が小さすぎると、前述同様シアネート化合物の強い結晶性のためにワニス化した際に再結晶する場合があり、分子量が大きすぎると、ワニス化した時の粘度が高くなりガラス基材等への含浸性が低下しプリプレグ表面の平滑性が損われることがあったり、ゲル化時間が塗作業上問題となるほど短くなってワニスの保存安定性(ポットライフ)が失われる傾向がある。このようなプレポリマーは、Ar

を示し、R₂及びR₃は、それぞれ、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、同一でも異なっているもよく、2個のR₃は同一でも異なっているもよく、2個のR₄は同一でも異なっているもよい。)前記のR₁の好ましい具体例を示すと、

【化6】

ocy B-30、Arocy M-30(いずれも旭チバ株式会社製商品名)等として市販されているものを利用することができる。

【0017】本発明において用いる(B)エポキシ樹脂は、式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とし、これと他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ樹脂を併用してもよい。本発明において用いる(B)エポキシ樹脂は、式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂を必須成分とし、これと他の1分子中に2個以上のエポキシ基を持ったエポキシ化合物を併用してもよい。式(1)のエポキシ樹脂は、(B)エポキシ樹脂の全配合量の15~100重量%、好ましくは30~100重量%とすることが好ましい。15重量%未満では硬化物のT_g(ガラス転移温度)の低下や、吸水率が上昇する傾向がある。また、難燃化するためにハロゲン化(特に臭素化)エポキシ樹脂を用いる場合、少なくともこれの使用分を除いた量を、式(1)のエポキシ樹脂の使用量の上限とすべきである。ハロゲン含有率は樹脂固形分に対して10~25重量%とすることが好ましい。式(1)で表されるジシクロペンタジエン骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物は、式(1)中のnが5以下のものが好ましい。

【0018】併用するエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。さらに印刷配線板としての耐燃性を確保するためのハロゲン化エポキシ樹脂としては例えば臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等の臭素化エポキシ樹脂などが挙げられる。誘電特性の点から臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

【0019】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物において用いる(B)エポキシ樹脂の配合量は、(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して(B)エポキシ樹脂が5

20

30

40

50

0～250重量部とすることが好ましい。50重量部未満では吸湿時の耐熱性が悪化する傾向を示し、250重量部を超えると誘電特性の悪化やガラス転移温度（ T_g ）が低下する傾向を示すため好ましくない。より好ましくは100～230重量部とする。

【0020】本発明において用いる（C）硬化促進剤は、（A）1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物と（B）エポキシ樹脂の硬化反応をそれぞれ促進させる触媒機能を有する化合物を併用する。

【0021】（A）1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物としては、有機金属塩または有機金属錯体がある。有機金属塩または有機金属錯体の金属としては、鉄、銅、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガ、スズ等がある。有機金属塩としては、ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガ、ナフテン酸スズ、オクチル酸スズ、2-エチルヘキサン酸亜鉛等があり、また、有機金属錯体としては、ジブチルスズマレエート、鉛アセチルアセトナート等が挙げられる。これらは（A）1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して0.05～3重量部配合することが好ましい。0.05重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、3重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣る傾向がある。0.1～1.0重量部がより望ましい。

【0022】また、（B）エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物としてはイミダゾール類化合物、有機リン化合物、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩等が挙げられるが、この中でも、イミダゾール化合物がもっとも好ましい。

【0023】イミダゾール類化合物としては、イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリンなどが挙げられ、マスク化剤としては、アクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トリイジンイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニルイソシアネート、メラミンアクリレートなどが挙げられる。

【0024】有機リン化合物としては、トリフェニルホスフィン等があり、ピペリジン等、第三級アミンとしてはジメチルベンジルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等、第四級アンモニウム塩としてはテトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライト等がある。

【0025】エポキシ樹脂の硬化反応を促進させる触媒機能を有する化合物の配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.05～3重量部配合することが好ましい。0.05重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる。また、3重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣るようになる。

【0026】本発明において、硬化促進剤の総量は、（A）1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して0.1～5重量部とすることが好ましい。0.1重量部未満では触媒機能に劣り硬化時間が長くなる傾向がある。また、5重量部を超えるとワニスや、プリプレグの保存安定性に劣る傾向がある。

【0027】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物において用いる（D）酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄有機化合物系酸化防止剤等がある。フェノール系酸化防止剤の具体例としては、ピロガロール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどのモノフェノール系や2,2'-メチレンビス-（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス-（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）などのビスフェノール系及び1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス-〔メチレン-3-（3'-5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンなどの高分子型フェノール系が挙げられる。フェノール系酸化防止剤の中でも、特にビスフェノール系酸化防止剤が効果の点で好ましい。硫黄有機化合物系酸化防止剤の具体例としては、ジウラリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等がある。これらの酸化防止剤は何種類かを併用してもよい。本発明の（D）酸化防止剤は、（A）1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物100重量部に対して0.1～20重量部配合することが好ましく、1～10重量部配合することがより好ましい。0.1重量部未満では絶縁特性の向上は見られず、20重量部を超えると逆に絶縁特性は低下する傾向を示す。

【0028】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて充填剤及びその他の添加剤を配合することができる。充填剤としては、通常、無機充填剤が好適に用いられ、具体的には溶融シリカ、ガラス、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、窒化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、チタン酸

カリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウムなどが、粉末又は球形化したビーズとして用いられる。また、ウisker、単結晶繊維、ガラス繊維、無機系及び有機系の中空フィラーなども配合することができる。これらの配合量は、樹脂固形分100重量部に対して、5～30重量部配合することが好ましい。5重量部未満では充填材の配合効果が得られず、30重量部を超えると充填材の沈降や凝集が起こる傾向がある。

【0029】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は、加熱硬化させることにより誘電特性、耐熱性に優れ、且つ、低吸水性であるプリプレグ、積層体、金属箔張り積層板及び印刷配線板の製造に供せられる。そのためには、本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物を溶剤に溶解していったんワニスとしておくことが好ましい。その溶剤は特に制限するものではないが、ケトン系、芳香族炭化水素系、エステル系、アミド系、アルコール系等が用いられる。具体的には、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が、芳香族炭化水素系としては、トルエン、キシレン等が、エステル系溶剤としてはメトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等が、アミド系溶剤としてはN-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等が、アルコール系溶剤としてはメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0030】プリプレグに使用される基材としては、30 μ m～200 μ mのガラスクロスが好適に用いられる。また、プリプレグの作製は、ワニスをガラスクロスに含浸後140℃～200℃の温度で3～15分乾燥させて、Bステージ（半硬化状態）にして行われる。このときの含浸量は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が35～60重量%になるようにされるのが好ましい。プリプレグは、1枚だけで又は適宜任意枚数を積層してその片面若しくは両面に金属箔を重ねて加熱加圧成形することにより金属箔張り積層板とすることができる。このときの条件としては、加熱温度が150～230℃、圧力が2～5MPaの条件とすることが好ましく、この条件に0.5～2.0時間さらすことが好ましい。上記金属箔としては銅箔、アルミ箔等が使用される。金属箔の厚さは用途にもよるが10～100 μ

mのものが好適に用いられる。

【0031】金属箔張り積層板の金属箔に対して回路加工を施すことにより印刷配線板とすることができる。回路加工は、例えば、金属箔表面にレジストパターンを形成後、エッチングにより不要部分の箔を除去し、レジストパターンを剥離後、ドリルにより必要なスルーホールを形成し、再度レジストパターンを形成後、スルーホールに導通させるためのメッキを施し、最後にレジストパターンを剥離することにより行うことができる。このようにして得られた印刷配線板の表面にさらに上記の金属箔張り積層板を前記したと同様の条件で積層し、さらに、上記と同様にして回路加工して多層印刷配線板とすることができる。この場合、必ずしもスルーホールを形成する必要はなく、パイアホールを形成してもよく、両方を形成してもよい。このような多層化は必要枚数行われる。

【0032】

【作用】一般的なエポキシ樹脂の硬化反応は、エポキシ基の開環に伴い極性の高い水酸基が生成するため、低誘電率化には限界がある。また、フェノール類付加ポリブタジエンなどの炭化水素系重合体に代表される特殊な硬化剤を用いた場合、エポキシ樹脂本来の耐熱性を損ねたり、多官能フェノール樹脂等で硬化させた場合と比べガラス転移温度が低い、コスト高になるなどの問題がある。一方、低極性、剛直かつ対称性構造のトリアジン骨格を有するシアネートエステル樹脂の硬化物は低誘電率及び低誘電正接でかつ高いガラス転移温度を有するものの、接着性、吸湿時の耐熱性等の問題がある。この問題を改善するためシアネートエステル樹脂に従来のビスフェノールA、臭素化ビスフェノールAをベースとしたエポキシ樹脂を併用する樹脂組成物は吸水率の上昇や金属との接着性等の問題が発生する。本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は従来のエポキシ樹脂系印刷配線板用樹脂組成物や上記したシアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂と併用した樹脂組成物と比べて、ガラス転移温度が高く、誘電特性、耐熱性、低吸水性に優れており、さらに低い吸水性を発現するシアネート・エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた積層板及び印刷配線板を得ることができるが、本発明においては、本発明におけるシアネート化合物と特定のエポキシ樹脂の組み合わせにおいて、さらに、それぞれの硬化促進剤を併用することにより、これらの効果を奏することができる。さらに、酸化防止剤の使用により、上記の特性を損なうことなく、耐電食性を向上させることができる。

【0033】

【実施例】以下、具体例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0034】実施例1

(A) 1分子中に2個以上のシアナト基を含有するシアネート類化合物として2, 2-ビス(4-シアネートフ

エニル) プロパンのプレポリマ (A r o c y B-30、旭チバ株式会社製商品名、モノマー反応率: 約46%、数平均分子量: 560、シアネート当量: 200)、

(B) エポキシ樹脂としてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (HP7200H、大日本インキ化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量287) と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量401) を表1に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解し、(C) 硬化促進剤としてナフテン酸コバルトと2-メチルイミダゾール (2MZ) を表1に従って配合し、不揮発分70重量%のシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0035】実施例2

実施例1において、(A) 1分子中に2個以上のシアネート基を含有するシアネート類化合物の2, 2-ビス(4-シアネートフェニル) プロパンのプレポリマをビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル) メタンのプレポリマ (A r o c y M-30、旭チバ株式会社製商品名、モノマー反応率: 約46%、数平均分子量: 490、シアネート当量: 219) に代えて表1に示す配合量でメチルエチルケトンに溶解し、実施例1においてナフテン酸コバルトをナフテン酸亜鉛に、2-メチルイミダゾールを2-エチル-4-メチルイミダゾールに代えて表1に示す配合とした他は実施例1と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0036】実施例3

実施例1において、(C) 硬化促進剤のナフテン酸コバルトをナフテン酸マンガンに、2-メチルイミダゾール (2MZ) を2-ウンデシルイミダゾール (C11Z、四国化成株式会社製商品名) に代えて表1に示す配合にした他は実施例1と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0037】実施例4

実施例1において、(C) 硬化促進剤のナフテン酸コバルトをナフテン酸亜鉛に、2-メチルイミダゾール (2MZ) を2-ウンデシルイミダゾール (C11Z、四国化成株式会社製商品名) に代えて表1に示す配合にした他は実施例1と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0038】比較例1

実施例1においてジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DER331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名、エポキシ当量185) とした他は実施例1と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0039】比較例2

実施例1においてエポキシ樹脂をビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DER331L、ダウケミカル日本株式会社製商品名、エポキシ当量185) のみとし、表1に示

す配合量でメチルエチルケトンに溶解した他は実施例1と同様にしてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0040】比較例3

実施例1においてエポキシ樹脂を配合せず、その他は表1に示すようにしてシアネート樹脂組成物ワニスを作製した。

【0041】比較例4

エポキシ樹脂として臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ESB400T、住友化学工業株式会社製商品名、エポキシ当量401)、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂 (HP850N、日立化成工業株式会社製商品名、水酸基当量106) を当量比1:1の割合で配合しメチルエチルケトンに溶解して、2-メチルイミダゾールを表1に示す配合として不揮発分70重量%のエポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0042】比較例5

実施例4において、硬化促進剤である2-ウンデシルイミダゾールを使用しないこと以外は実施例4に準じてシアネート・エポキシ樹脂組成物ワニスを作製した。

【0043】実施例1~4及び比較例1~5のワニスを0.2mm厚のガラス布 (坪量210g/m²) に含浸し160°Cで5分間乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグ4枚と上下に厚み18μmの銅箔を積層し、170°C、2.45MPaの条件で1時間プレス成形し銅張積層板を製造した。ついで、エッチングレジストを形成後、エッチングにより回路形成し印刷配線板を得た。なお、エッチングレジスト形成からエッチングまでは常法により行った。この印刷配線板のガラス転移温度 (T_g)、誘電率、はんだ耐熱性、吸水率、耐燃性を評価した。

【0044】なお、評価方法は、下記のようにして行った。

ガラス転移温度 (T_g): 熱機械分析法 (TMA法) により測定した。

誘電特性: ノイマン社製広帯域誘電特性測定装置 (間隙変化法) により評価した。

はんだ耐熱性: 50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークッカーにより121°C、0.22MPaの条件で3h吸湿処理した後、260°Cのはんだ浴に20秒間浸漬し試験片の状態を目視により観察し、ふくれ、ミーズリングのないものを○、ミーズリングの発生したものを△、フクレの発生したものを×とした。

吸水率: 50mm×50mmにカットした試験片をプレッシャークッカーにより121°C、0.22MPaの条件で3h吸湿処理し、吸湿処理前後の重量差より吸水率を算出した。

耐燃性: UL94垂直試験法に準拠して評価した。

測定、評価結果を表1に示した。

【0045】

【表 1】

表 1 配合と試験結果

| | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | | | |
|------|--------------|-----------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 配 | シアネート | ArocyB-30 | 100 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | - | 100 |
| | エステル樹脂 | ArocyM-30 | - | 100 | - | - | - | - | - | - |
| | エポキシ樹脂 | DER331L | - | - | - | 65 | 90 | - | - | - |
| | | HP7200H | 95 | 70 | 95 | 95 | - | - | - | 95 |
| | | ESB400T | 55 | 50 | 55 | 55 | - | - | 100 | 55 |
| 合 | 硬化剤 | HP850N | - | - | - | - | - | - | - | 26 |
| | 硬化促進剤 | ナフテン酸コバルト | 0.5 | - | - | - | 0.5 | 0.5 | - | - |
| | | ナフテン酸亜鉛 | - | 0.5 | - | 0.5 | - | - | 0.5 | - |
| | | ナフテン酸マンガン | - | - | 0.5 | - | - | - | - | - |
| | | 2MZ | 1 | - | - | - | 1 | - | - | 1 |
| | | 2E4MZ | - | 1 | - | - | - | - | - | - |
| | | C11Z | - | - | 1 | - | - | - | - | - |
| | | 2MZ-CNS | - | - | - | 1 | - | - | - | - |
| 評価結果 | 比誘電率 (1MHz) | 3.8 | 3.6 | 3.8 | 3.7 | 3.8 | 4.1 | 3.7 | 4.8 | 4.5 |
| | ガラス転移温度 (°C) | 190 | 200 | 195 | 195 | 190 | 170 | 230 | 130 | 180 |
| | はんだ耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | X | ○ | ○ |
| | 吸水率 (%) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.6 |
| | 耐燃性 (UL-94) | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 |

配合の単位は重量部である。

【0046】表1より、比較例1はエポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂 (DER331L) と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ESB400T) を配合したものであり、ジシクロペンタジエンの骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂 (HP7200H) と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (ESB400T) とを配合したものに比べ比誘電率、ガラス転移温度 (T_g)、吸水率に劣る。比較例2はエポキシ樹脂にビスフェノールA型エポキシ樹脂のみを配合したものであり、ジシクロペンタジエンの骨格を含有するジシクロペンタジエン-フェノール重付加物から誘導されるエポキシ樹脂と臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とを併用したものに比べ、比誘電率、ガラス転移温度 (T

g)、吸水率、耐熱性が劣る。比較例3はエポキシ樹脂を配合しない場合であり、はんだ耐熱性、吸水率、耐熱性に劣る。比較例4はシアネートエステル樹脂を用いない積層板で、比誘電率が高くなり、また、ガラス転移温度 (T_g) が低くなる。これらの比較例に対し、本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度 (T_g)、誘電率、耐熱性に優れ且つ、低吸水率であることが分かる。

【0047】実施例5～8及び比較例6～10

表2に示す配合により、実施例1に準じてワニスを作製し、その後実施例1に準じて行った。試験結果を表2に示す。

【0048】

【表2】

表2 配合と試験結果

| | | 実 施 例 | | | | 比 較 例 | | | | | |
|--------------|---------|-------------|------|------|------|-------|-----|-----|------|------|-----|
| | | 5 | 6 | 7 | 8 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
| 配 | シアネート | ArocyB-30 | 100 | - | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | - | 100 |
| | エステル樹脂 | ArocyM-30 | - | 100 | - | - | - | - | - | - | - |
| | エポキシ樹脂 | DER331L | - | - | - | - | 65 | 90 | - | - | - |
| | | HP7200H | 95 | 70 | 95 | 95 | - | - | - | - | 95 |
| | | ESB400T | 55 | 50 | 55 | 55 | 55 | - | - | 100 | 55 |
| 硬化剤 | HP850N | - | - | - | - | - | - | - | 26 | - | |
| 合 | 硬化促進剤 | ナフテン酸コバルト | 0.5 | - | - | - | 0.5 | 0.5 | - | - | - |
| | | ナフテン酸亜鉛 | - | 0.5 | - | 0.5 | - | - | 0.5 | - | 0.5 |
| | | ナフテン酸マンガン | - | - | 0.5 | - | - | - | - | - | - |
| | 2MZ | 1 | - | - | - | 1 | 1 | - | 1 | - | |
| | 2E4MZ | - | 1 | - | - | - | - | - | - | - | |
| | C11Z | - | - | 1 | - | - | - | - | - | - | |
| | 2MZ-CNS | - | - | - | 1 | - | - | - | - | - | |
| | 酸化防止剤 | ヒロガロール | 5 | - | 5 | 5 | - | - | - | - | 5 |
| | | フェノール系化合物*1 | - | 5 | - | - | - | - | - | 5 | - |
| | 評価結果 | 比誘電率(1MHz) | 3.8 | 3.6 | 3.8 | 3.7 | 3.8 | 4.1 | 3.7 | 4.8 | 4.5 |
| ガラス転移温度(℃) | | 190 | 200 | 195 | 195 | 190 | 170 | 230 | 130 | 180 | |
| はんだ耐熱性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | X | ○ | ○ | |
| 吸水率(%) | | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | |
| 導通破壊までの時間(h) | | >500 | >500 | >500 | >500 | 280 | 280 | 290 | >500 | >500 | |
| 耐燃性(UL-94) | | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 | |

配合の単位は重量部である。

*1: 4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)

【0049】表2から明らかなように、本発明に関する実施例では、ガラス転移温度 (T_g)、比誘電率、耐熱性、吸水率、耐電食性に優れていることがわかる。

【0050】

【発明の効果】本発明のシアネート・エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度 (T_g)、誘電特性、耐熱性に優れ、且つ、低吸水率である。これを用いて得られるプリ

プレグ若しくはその積層体、金属箔張り積層板、印刷配線板は、コンピュータ用途等において必要とされる耐熱性、誘電特性、低吸湿性等の特性満足する。さらに、上記シアネート・エポキシ樹脂組成物に酸化防止剤を加えることにより、上記の特性を損なうことなく、耐電食性が優れるようになる。

フロントページの続き

(72)発明者 福田 富男
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 宮武 正人
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 水野 康之
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社総合研究所内